

特開平8-310836

(43) 公開日 平成8年(1996)11月26日

(51) Int. C1. ⁶ C 03 C	識別記号 12/00 3/064 3/066	序内整理番号 F I C 03 C 12/00 3/064 3/066	技術表示箇所
--------------------------------------	---------------------------------	--	--------

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-113152	(71) 出願人 住友大阪セメント株式会社 東京都千代田区神田美土代町1番地
(22) 出願日 平成7年(1995)5月11日	(72) 発明者 ▲吉▼川 逸治 大阪府貝塚市二色中町8番1 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内
	(72) 発明者 石川 真章 大阪府貝塚市二色中町8番1 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内
	(72) 発明者 周山 よしえ 大阪府貝塚市二色中町8番1 住友大阪セメント株式会社新材料事業部内
	(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガラス球状粉末およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 フォトリソグラフィー法による蛍光表示管の層間絶縁膜、ガラス薄膜基板等の製造に好適に利用できる球状ガラス粉末及びその製造方法の提供。

【構成】 1. a) 組成が、 $SiO_2 = 2 \sim 15$ 重量%、 $Bi_2O_3 = 25 \sim 70$ 重量%、 $B_2O_3 = 2 \sim 20$ 重量%、 $RO = 10 \sim 50$ 重量% (RはZn及びBaの少なくとも1種)

b) ガラス転移温度が400～500°C、軟化点が450～600°C

c) 平均粒子径が0.1～10 μm

d) 気孔を有さない、ガラス球状粉末。

3. ガラス組成が $SiO_2 = 2 \sim 15$ 重量%、 $Bi_2O_3 = 25 \sim 70$ 重量%、 $B_2O_3 = 2 \sim 20$ 重量%、 $RO = 10 \sim 50$ 重量% (RはZnおよびBaの少なくとも1種)となる様に調合された、 Si 、 Bi 、 B と Zn 及び Ba の少なくとも1種とを含む溶液またはゾルを800°C以上の火炎雾囲気中に微滴として噴霧急冷するガラス球体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の要件を備えたガラス球状粉末：

a) 組成が、 $\text{SiO}_2 = 2 \sim 15$ 重量%、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 25 \sim 70$ 重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 2 \sim 20$ 重量%、 $\text{RO} = 10 \sim 50$ 重量%（但し、Rは Zn および Ba の少なくとも1種である）であり、
 b) ガラス転移温度が $400 \sim 500$ ℃、軟化点が $450 \sim 600$ ℃であり、
 c) 平均粒子径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、
 d) 実質的に気孔を有さない球状体である。

【請求項2】平均粒子径が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ である請求項1に記載のガラス球状粉末。【請求項3】最終ガラス組成が $\text{SiO}_2 = 2 \sim 15$ 重量%、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 25 \sim 70$ 重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 2 \sim 20$ 重量%、 $\text{RO} = 10 \sim 50$ 重量%（但し、Rは Zn および Ba の少なくとも1種である）となる様に調合された Si 、 Bi 、 B と Zn および Ba の少なくとも1種とを含む溶液またはゾルを 800 ℃以上の火炎雰囲気中に微細液滴として噴霧した後、急冷することを特徴とする請求項1または2に記載のガラス球体の製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラス球体およびその製造方法に関する。

【0002】本発明により得られるガラス球体は、特にフォトリソグラフィー技術による蛍光表示管の層間絶縁膜、ガラス薄膜基板の製造などに好適に利用できる。

【0003】

【従来技術とその課題】通常、蛍光表示管などの層間絶縁膜、ガラス薄膜基板などの製造に使用される絶縁ガラス材料は、高い電気絶縁性および高い耐電圧性を有し、基板との熱膨張係数が整合していることが要求されている。

30

【0004】また、この様な絶縁ガラス材料は、所定の製品製造時に通常 $500 \sim 650$ ℃程度の温度で焼成されるので、材料自体がガラス転移点 $400 \sim 500$ ℃程度、軟化点 $450 \sim 600$ ℃程度の特性を有していることが必要である。

【0005】さらに、この様な絶縁ガラス材料には、その組成にも、制限がある。すなわち、アルカリイオンは、高温での易動度が他の陽イオンに比して大きいので、ガラス中にアルカリイオンが存在すると、加熱によりガラス表面への拡散溶出が起こる。この現象は、特にナトリウムイオンの場合に、顕著である。従って、絶縁ガラス材料の原料としては、アルカリ成分が出来るだけ少ないと或いはアルカリ成分を含まないものが好ましく、且つ電気絶縁性および耐電圧特性に悪影響を及ぼす不純物を出来るだけ含まないものを使用する必要がある。

40

【0006】従来蛍光表示管などの層間絶縁膜の形成方

50

法としては、ガラス、セラミックスなどの基板上に絶縁体ペーストをスクリーン印刷によりパターン状に重ねて印刷し、このパターンを乾燥し、焼成して、層間絶縁膜の厚膜パターンを形成する方法が知られている。この方法では、厚膜パターンを形成する場合に、複数回のスクリーン印刷により重ね刷りを行い、所定の厚さとする手法が採用されている。このスクリーン印刷に際しては、例えば、 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の厚膜を形成するためには、 $5 \sim 10$ 回の重ね刷りが必要であり、印刷工程の間に必ず乾燥工程を経なければならないので、その結果、生産性が低く、歩留まりを低下させるという問題点がある。【0007】さらに、最近蛍光表示管などの大型化、高輝度化、高繊細化などが要望されるようになり、画像セルピッチ（ドットピッチ）の微細化が必要となっている。しかるに、上記のスクリーン印刷法では、ペーストの粘度、チキソトロピック性などに起因して、だれを生じ、パターンの線幅精度が失われてしまうという問題点がある。さらにまた、通常の蛍光表示管のセルピッチは、 $0.3 \sim 0.7 \text{ mm}$ 程度であるが、スクリーン印刷重ね刷り法による場合には、その線幅精度は、せいぜい $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であり、セルピッチの微細化は困難である。

【0008】この様な現状を背景として、最近、スクリーン印刷法に代わり、画像セルピッチの微細化に対応する方法として、フォトリソグラフィー技術を用いた微細加工方法が提案されている（特開平2-268800号、特公平6-44674号など）。この方法においては、フォトレジスト中に絶縁ガラス粉末を練り込んだ感光性絶縁ペーストを調製し、ブレードコーテーを用いてこれをガラス、セラミックスなどの基板上に厚膜に塗布し、所定のパターンを有するマスクを通して紫外線を照射することにより、該感光性絶縁ペーストを硬化させ、次いで現像を行ってパターンを形成した後、パターンを焼成して感光性有機成分を分解、飛散させることにより、絶縁ガラス粉末のみからなるパターンを形成させている。この方法においては、紫外線照射による露光により、感光性絶縁ペースト中のフォトレジストを感光・硬化させるに際し、露光状態は、ペースト中の絶縁ガラス粉末により大きく影響される。

【0009】一般に、絶縁ガラス粉末の光の回折、散乱の角度および強度などは、主として製造方法に由来する粉末の形状および大きさ、主として組成に基づく屈折率などの影響を受け、特に形状の影響を強く受ける。

【0010】通常絶縁ガラス粉末は、ガラスの主要構造を形成する編み目形成成分および修飾成分を与える主原料（ケイ砂、ケイ石、ソーダ灰、石灰石など）と、%オーダーの添加によりガラスの溶融および物性に大きな影響を与える副原料（硝石、亜ヒ酸、萤石、酸化アンチモンなど）とを含む混合物を溶解窯に入れ、加熱溶融し、

十分に均質化し、清澄した後、急冷し、ボールミルなどで粉碎することにより、製造されている。しかしながら、従来この様にして製造された絶縁ガラス粉末は、ボールミルにより粉碎されたものであり、形状が不定形で、エッジ部分が鋭いため、光の散乱が大きく、上下の線幅が均一なパターンを形成することが出来ないという難点がある。この点から、光の散乱を出来るだけ抑制できる球状の粒子形状を有する絶縁ガラス粉末が求められている。

【0011】さらに、上記の方法で得られたガラス粉末においては、原料に由来する不純物の存在、溶融時および粉碎時の不純物の混入などにより、高純度の製品が得られないという問題点がある。

【0012】球状のガラス粉末を得る方法も、すでに存在している。例えば、噴霧熱分解法、ゾルゲル法、加水分解法などが知られており、特に、生産性およびコストの点から、噴霧熱分解法が有用視されている。この方法では、溶融ガラスの液滴を所定温度に保持された電気炉中に噴霧すると、電気ヒーターからの輻射熱により液滴は熱分解して、その表面から固化し始め、内部液相は、毛管現象により、すでに固化している表面に移動した後、熱分解し、固化するので、内部に機構を有する粒子が形成される。すなわち、この方法で得られるガラス粉末は、真球状ではあるものの、気孔を有する中空構造であるため、比表面積が大きく、成形性が不良であるのみならず、緻密な焼結体とはなり得ない。従って、噴霧熱分解法による球状ガラス粉末は、上記のフォトリソグラフィー技術におけるガラス粉末としては使用できない。

【0013】また、絶縁ガラス粉末の粒子径が微細になるほど光の回折、散乱が大きくなるのに対し、粒子径が大きくなりすぎると現像時に粒子の脱落が生じやすくなるので、絶縁ガラス粉末の粒径は、0.5～5μm程度であることが好ましい。

【0014】以上に明らかにした様に、フォトリソグラフィー技術による蛍光表示管などの層間絶縁膜、ガラス薄膜基板など製造に使用する絶縁ガラス材料には、種々の特性が要求されるが、現在のところ、これらの特性を兼ね備えた絶縁ガラスの粉末は、開発されていない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、フォトリソグラフィー法による蛍光表示管の層間絶縁膜、ガラス薄膜基板などの製造に好適に利用できる球状ガラス粉末およびその製造方法を提供することを主な目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の様な技術の現状を考慮に入れつつ研究を重ねた結果、特定組成のガラス原料を含む溶液またはゾルを特定温度の火炎雰囲気に微細液滴として噴霧し、熱分解生成物を急冷させる場合には、所望の特性を備えた絶縁ガラスの球状粒子

が得られることを見出した。

【0017】すなわち、本発明は、下記のガラス球状粉末およびその製造方法を提供するものである：

1. 下記の要件を備えたガラス球状粉末；

a) 組成が、 $SiO_2 = 2 \sim 15$ 重量%、 $Bi_2O_3 = 25 \sim 70$ 重量%、 $B_2O_3 = 2 \sim 20$ 重量%、 $RO = 10 \sim 50$ 重量%（但し、RはZnおよびBaの少なくとも1種である）であり、

b) ガラス転移温度が400～500℃、軟化点が450～600℃であり、

c) 平均粒子径が0.1～10μmであり、

d) 実質的に気孔を有さない球状体である。

【0018】2. 平均粒子径が0.5～5μmである上記項1に記載のガラス球状粉末。

【0019】3. 最終ガラス組成が $SiO_2 = 2 \sim 15$ 重量%、 $Bi_2O_3 = 25 \sim 70$ 重量%、 $B_2O_3 = 2 \sim 20$ 重量%、 $RO = 10 \sim 50$ 重量%（但し、RはZnおよびBaの少なくとも1種である）となる様に調合された Si 、 Bi 、 B と Zn および Ba の少なくとも1種とを含む溶液またはゾルを800℃以上の火炎雰囲気中に微細液滴として噴霧した後、急冷することを特徴とする上記項1または2に記載のガラス球体の製造方法。

【0020】本明細書においては、「火炎雰囲気」とは、火炎により直接加熱される領域をいう。

【0021】本発明によるガラス球状粉末は、 $SiO_2 = 2 \sim 15$ 重量%、 $Bi_2O_3 = 25 \sim 70$ 重量%、 $B_2O_3 = 2 \sim 20$ 重量%および $RO = 10 \sim 50$ 重量%

（但し、RはZnおよびBaの少なくとも1種である）という組成を有し、実質的にアルカリを含まない。これらの成分中の1種でも上記の範囲外となる場合には、所定のガラス転移点および軟化点を有するガラス粉末が得られない。

【0022】これらの各成分の含有量とガラス転移点および軟化点との関係は、各成分が相互に関連して影響を及ぼすので、必ずしも簡単に説明しうるものではないが、一般的に言うならば、以下の様な関係にある。すなわち、 SiO_2 含有量が2重量%未満である場合には、ガラス転移点および軟化点が低くなるのに対し、15重量%を上回る場合には、ガラス転移点および軟化点が高くなる。 Bi_2O_3 含有量が25重量%未満である場合には、ガラス転移点および軟化点が高くなるのに対し、70重量%を上回る場合には、ガラス転移点および軟化点が低くなる。 B_2O_3 含有量が2重量%未満である場合には、ガラス転移点および軟化点が高くなるのに対し、20重量%を上回る場合には、ガラス転移点および軟化点が低くなる。RO含有量が10重量%未満である場合には、ガラス転移点および軟化点が低くなるのに対し、50重量%を上回る場合には、ガラス転移点および軟化点が高くなる。

【0023】ROとしては、ZnOおよびBaOをそれ

ぞれ単独で使用しても良く、或いは両者を併用しても良い。

【0024】本発明によるガラス球状粉末は、そのガラス転移点が400～500℃の範囲内にあり、軟化点が450～600℃の範囲内にあることを必須とする。ガラス転移点および軟化点のいずれかが上記の範囲外となる場合には、蛍光表示管などの製造に適さなくなる。

【0025】また、本発明によるガラス球状粉末の平均粒子径が通常0.1～10μm程度であり、より好ましくは0.5～5μm程度である。平均粒子径が0.1μm未満の場合には、嵩高となり、成形性が低下するのに対し、10μmを上回る場合には、焼結体の緻密性が著しくて以下する。

【0026】後述の本発明方法で製造される本発明によるガラス粉末は、実質的に気孔を含まない球状の粉末により、形成されている。但し、本発明方法により製造する限り、少量の中空状粒子、中空破片状粒子、橢円体状粒子などを含んでいても、ガラス球状粉末としての必要な特性を阻害することはない。

【0027】本発明によるガラス球状粒子は、下記の方法により製造することが出来る。すなわち、最終ガラス組成がSiO₂=2～15重量%、B₂O₃=25～70重量%、B₂O₃=2～20重量%、RO=10～50重量%（但し、RはZnおよびBaの少なくとも1種である）となる様に調合されたSi、Bi、BとZnおよびBaの少なくとも1種とを含む溶液またはゾルを800℃以上の火炎雰囲気中に微細液滴として噴霧して熱分解させた後、急冷する。

【0028】上記の様な溶液またはゾルは、Si、Bi、BおよびZnとBaとの少なくとも1種の供給源としての化合物の構成成分の一部として、酸素を含んでいても良い。この様な溶液またはゾルは、例えば硝酸塩、塩化物などを代表例とするSiの可溶性塩、Biの可溶性塩、Bの可溶性塩、Znの可溶性塩、Baの可溶性塩などを所定の割合で精製水に溶解させるか、これらの元素の酸化物の超微粒子を所定の割合で精製水に分散させて（例えば、シリカゾルなど）、調製することが出来る。この様な水溶液またはゾルは、各構成元素成分を均一に混合することができるので、噴霧、熱分解および急冷のいずれの段階でも、生成物は均一な組成を有している。従って、ガラス粉末含むフォトレジストパターンを焼結する際に低温での焼成が可能となり、焼成体の組成が均一となる。

【0029】溶液またはゾルの濃度は、原料のガラス組成、目的とする用途などの応じて適宜定めればよいが、通常酸化物に換算した濃度で2～20重量%程度することにより、高収率で寸法の揃った噴霧液滴が得られる。溶液またはゾルの粘度は、100センチポアズ以下であることが好ましく、20センチポアズ以下であることがより好ましい。溶液またはゾルの粘度が高すぎる場

合には、噴霧の制御が困難となり、微細な液滴を得ることが困難となる。

【0030】溶液またはゾルの微細液滴は、公知の方法、例えば、圧力噴霧法、回転ディスク法、二流体ノズル噴霧法、超音波噴霧法などにより形成することが出来る。液滴粒径の均一性、生産性などの観点からは、圧力噴霧法および二流体ノズル噴霧法がより好ましく、二流体ノズル噴霧法が特に好ましい。噴霧時の条件、例えば送液量、噴霧圧力、送風量などは、原料組成、所望のガラス粒子径に対応して定まる液滴粒径（最大100μm程度以下）などに応じて適宜定めることが出来る。

【0031】次いで、上記の様にして得られた溶液またはゾルの微細液滴を800℃以上、より好ましくは800～1500℃程度の火炎雰囲気中に送り、熱分解させる。火炎雰囲気温度が低すぎる場合には、溶液またはゾルの乾燥および熱分解が十分に進行しないの対し、1500℃を上回る場合には、溶液またはゾルの一部が昇華するので、好ましくない。

【0032】火炎雰囲気中の微細液滴の熱分解は、火炎の対流伝熱によるものであり、従来行われてきた電気ヒーターの輻射熱による熱分解とは異なって、噴霧された微細液滴はその表面から内部に至るまでほぼ同時に受熱することが出来るので、液滴全体にわたって熱分解および固化が起こる。その結果、内部に気孔を実質的に含まない球状のガラス粉末を得ることが出来る。

【0033】次いで、生成した球状粉末を急冷する。急冷方法は、一般的ガラス粒子製造における公知の方法をそのまま採用することが出来るが、特に生成した球状粉末を冷却用空気流中に投入する方法が、好ましい。急冷速度は、ガラスが形成される限り、特に限定されるものではないが、通常200℃/秒以上である。

【0034】急冷後、必要ならば、さらにサイクロンなどによる分級を行った後、ガラス球状粉末をバグフィルターなどの通常の捕集方法で回収することにより、所望のガラス球状粉末を得る。

【0035】本発明方法を実施するための装置の1例の概要を一部切り欠き断面図として図1に示す。

【0036】図1に示す装置において、原料溶液またはゾルは、原料槽1からローラーボンプ3により二流体噴霧ノズル5に送られ、空気7とともに熱分解炉11内に噴霧される。熱分解炉11は、内部を耐火材13で内張りした縦型管状炉であり、二流体噴霧ノズル5の下方には、LPガスなどを燃料とするガスバーナー9が配置されている。ガスバーナー9の火炎は、炉内に切線方向に入るようにされており、二流体噴霧ノズル5により形成された微細液滴は、火炎雰囲気中に直接投入され、熱分解される。熱分解炉11の下部には、空気取り入れ口15が設けられており、熱分解生成物（ガラス粒子粉末）の急冷を行なうことが出来るようになっている。熱分解され、急冷されたガラス粒子粉末は、サイクロン17を通

過して分級された後、バグフィルター19により捕集される。なお、図1において、21は製品回収部を示し、23は空気取り入れ口を示し、25は排気ファンを示し、27は排気流を示す。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、所定の組成、ガラス転移点およびガラス軟化点を有し、平均粒子径が0.1～10μmであって、気孔が実質的に存在しない高純度の球状ガラス粉末を得ることが出来る。

【0038】この球状ガラス粉末は、成形性に優れ、低温で焼結可能であり、得られた焼結体は緻密で、電気絶縁性および耐電圧特性に優れている。

【0039】従って、この様な球状ガラス粉末をフォトリソグラフィー技術を用いる微細加工において使用する場合には、光（紫外線）の散乱・回折を効果的に抑制して、線幅が一定である均一なパターンを形成することが出来、さらに現像時のガラス粒子の脱落を防止することが出来る。

【0040】

【実施例】以下に実施例および比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

【0041】実施例1

硝酸ビスマス5水和物1041.0g、硝酸亜鉛6水和物460.5g、硝酸バリウム293.2g、ホウ酸254.0g、シリカゾル（固体濃度20.5%）289.4gを秤量した後、容器に入れ、6.5%硝酸300mlを添加し、精製水に溶解させて（但し、シリカゾルは希釈し、分散させた）、全量10リットルとした。

【0042】次いで、図1に示す装置を使用して、上記で調製した原料液8リットル／時間を3.5kg/cm²の圧縮空気2400リットル／時間とともに二流体噴霧ノズル5から熱分解炉11内の火炎雰囲気中に噴霧した。

【0043】この時の噴霧液滴の最大径は100μmで

ボリ（メチルメタクリレート／
β-ヒドロキシエチルアクリレート）
のエチルカルビトールアセテート
テトラエチレングリコールジアクリレート
ペンタエリスリトールトリアクリレート
第3ブチルアントラキノン
メチルハイドロキノン
消泡剤

【0050】200メッシュのステンレススチール製スクリーンを用いて、得られたペーストをガラス基板の全面に塗布し、80℃で3分間乾燥する工程を3回繰り返して、厚さ40μmの塗膜を形成した。

【0051】次いで、L/S（ライン アンド スペース）=50μm/50μmのパターンを備えた露光マスクを介して、超高压水銀灯で400mJ/cm²の紫外

あり、火炎雰囲気の温度は950℃であり、熱分解炉1の下部の空気取り入れ口15直後の温度は約250℃であった。

【0044】バグフィルター19で捕集され、製品回収部21から回収されたガラス粉末の組成は、表1に示すとおりであった。

【0045】

【表1】

S i O ₂	5. 9 重量%
B i ₂ O ₃	50. 0 重量%
B ₂ O ₃	14. 3 重量%
Z n O	12. 6 重量%
B a O	17. 2 重量%

【0046】得られたガラス粉末は、平均粒径1.02μm、比表面積1.9m²/gの真球状であり、中空状のものは認められず、実質的に気孔を有しないものであった。このガラス粉末の強熱減量は0.1%以下であったことから、熱分解はほぼ完全に完了していることが認められた。

【0047】次いで、得られたガラス粉末をX線回折分析に供したところ、非晶質であることが確認された。また、熱分析の結果から、ガラス転移点は436℃であり、軟化点は493℃であることが判明した。

【0048】参考例1

実施例1で得られたガラス粉末100重量部に下記表2に示す組成のビヒクル100重量部を加え、三本ロールを用いて粘度38000センチポアズのペーストを得た。

【0049】

【表2】

100重量部（50%溶液）
15重量部
4重量部
2重量部
0.03重量部
0.5重量部

線を照射して、潜像を形成した後、クロロセンを現像剤としてスプレー式で現像した。

【0052】現像により形成されたラインは、上下で線幅差が殆どなく、且つ極めて満足すべきシャープさを有していた。

【0053】上記のようにしてパターンを形成したガラス基板を580℃で焼成したところ、内部に気孔が殆ど

存在しない程度に緻密化した（理論密度の98%以上）
厚さ25μmのシャープなラインの絶縁層が得られた。

*調整された混合溶液またはゾル10リットルを調製し、
表4に示す条件で噴霧熱分解し、ガラス粉末を得た。

【0054】実施例2~6および比較例1~8

最終的に得られるガラスが表3に示す組成を有する様に*

【0055】

【表3】

実施例	ガラス組成(重量%)					原料固形分濃度 (重量%)
	SiO ₂	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	ZnO	BaO	
1	6	50	14	13	17	10
2	15	37	13	16	19	5
3	10	32	19	23	16	10
4	15	66	9	10	-	12
5	7	47	15	18	13	10
6	10	40	15	-	35	10

比較例	ガラス組成(重量%)					原料固形分濃度 (重量%)
	SiO ₂	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	ZnO	BaO	
1	16	41	10	25	8	10
2	12	24	15	32	17	10
3	6	72	10	10	2	10
4	7	50	21	22	-	8
5	5	67	19	6	3	10
6	15	39	1	25	20	5
7	15	24	9	25	27	5
8	6	50	14	13	17	10

【0056】

※※【表4】

実施例	送液量 (1/hr)	空気圧力 (kg/cm ²)	送風量 (1/min)	火炎霧囲気温度 (°C)
1	8	3.5	40	1100
2	8	3.5	40	950
3	7	3	40	1150
4	7	4	50	1150
5	10	4	45	1150
6	9	3.5	45	1050

比較例	送液量 (1/hr)	空気圧力 (kg/cm ²)	送風量 (1/min)	火炎霧囲気温度 (°C)
1	8	4	45	1100
2	12	4	45	1350
3	8	4	50	1150
4	12	4	50	1500
5	8	3.5	40	1000
6	10	3.5	40	1150
7	8	3.5	40	1100
8	8	3.5	40	750

【0057】得られたガラス粉末の各種の物性を表5に示す。

【0058】

【表5】

実施例	平均粒子径 (μm)	形状	ガラス転移点 ($^{\circ}\text{C}$)	軟化点 ($^{\circ}\text{C}$)	強熱減量 (wt%)
			($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	(wt%)
1	1.3	球状	436	495	0.03
2	1.2	球状	455	562	0.07
3	2.1	球状	458	570	0.05
4	1.8	球状	490	510	0.02
5	1.4	球状	424	492	0.07
6	1.5	球状	462	550	0.04
比較例					
1	2.1	球状	515	620	0.05
2	5.6	球状	502	607	0.15
3	2.1	球状	410	438	0.06
4	3.9	球状	413	447	0.17
5	2.0	球状	409	440	0.09
6	2.3	球状	535	640	0.12
7	1.4	球状	540	650	0.09
8	1.7	球状	-	510	1.21

【0059】表3、4および5に示す結果から、実施例2～6によるガラス粉末は、所望の物性をすべて兼ね備えているので、蛍光表示管などの層間絶縁膜、ガラス薄膜基板などの製造原料として有用であることが明らかである。

【0060】これに対し、比較例1によるガラス粉末では、 SiO_2 含有量が15重量%を上回るために、得られた粒子は、平均粒子径 $2.1\mu\text{m}$ で、球状であるが、ガラス転移点が 515°C 、軟化点が 620°C と高くなっている。

【0061】比較例2によるガラス粉末では、 Bi_2O_3 含有量が25重量%未満であるために、得られた粒子は、平均粒子径 $5.6\mu\text{m}$ で、球状であるが、ガラス転移点が 502°C 、軟化点が 607°C と高くなっている。

【0062】比較例3によるガラス粉末では、 Bi_2O_3 含有量が70重量%を上回るために、得られた粒子は、平均粒子径 $2.1\mu\text{m}$ で、球状であるが、ガラス転移点が 410°C 、軟化点が 438°C と低くなっている。

【0063】また、 B_2O_3 含有量が20重量%を超える比較例4のガラスおよびROが10重量%未満の比較例5のガラスは、ともにガラス転移点および軟化点が低くなっている。

【0064】さらに、 B_2O_3 含有量が2重量%未満の比較例6のガラスおよびRO含有量が50重量%を超える比較例7のガラスは、ともにガラス転移点および軟化点が低くなっている。

【0065】比較例8によるガラス粉末は、実施例1によるガラスと同一の組成を有しているにもかかわらず、製造時の火炎雰囲気の温度が 750°C と低すぎたために

30

40

50

噴霧した液滴の熱分解が十分に行われず、粒子が未分解成分を含んでいるので、強熱減量が1.21重量%にも達している。

【0066】比較例9

電気的に加熱を行う市販の噴霧熱分解装置を使用して、ガラス粉末を製造した。すなわち、実施例1と同一の原料を定量ポンプにより1リットル/時間で送液し、 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧縮空気を20リットル/分(1200リットル/時間)で送風しつつ、最大径 $100\mu\text{m}$ の微細液滴として、電気ヒーターで 950°C で加熱された石英製の反応炉内に噴霧した。噴霧ノズルの形状および反応炉内の設置位置は、実施例1とほぼ同様である。

【0067】得られたガラス粉末は、実施例1で得られたガラス粉末とほぼ同様の組成を有し、平均粒子径 $1.5\mu\text{m}$ で真球状の粒子からなっていたが、粒子の殆どは、中空状であり、粉末の比表面積は、 $28.8\text{m}^2/\text{g}$ と非常に大きいものであった。

【0068】また、得られたガラス粉末を使用して、実施例1と同様にしてペーストを調製し、ガラス基板上に塗布した後、潜像を形成させ、現像し、焼成したところ、内部に多量の微細気泡を有する緻密度の低い(理論密度の85%)の絶縁層が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施するための装置の1例の概要を示す一部切り欠き断面図である。

【符号の説明】

1…原料槽

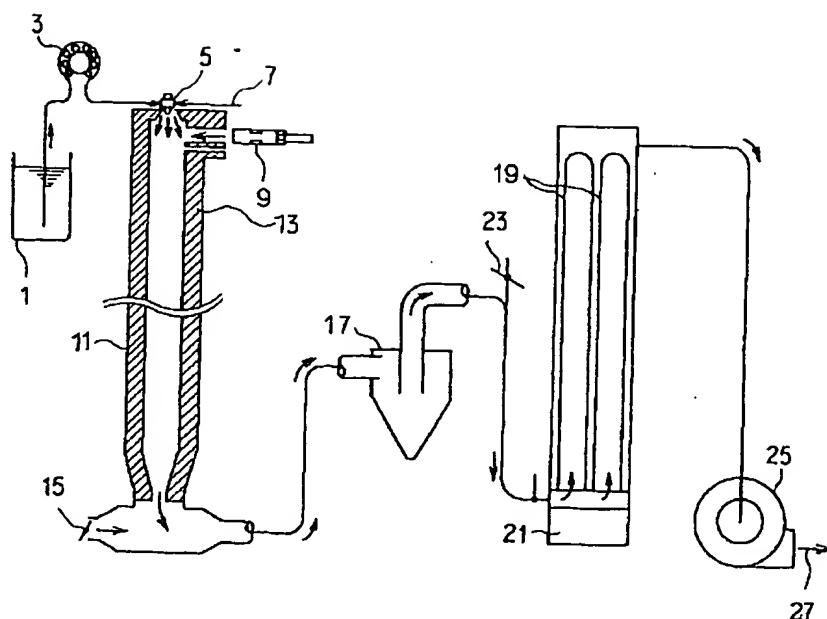
3…ローラーポンプ

5…二流体噴霧ノズル

7…空気
9…ガスバーナー
11…熱分解炉
13…耐火材
15…空気取り入れ口
17…サイクロン

19…バグフィルター
21…製品捕集部
23…空気取り入れ口
25…排気ファン
27…排気流

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 西川 文規

大阪府貝塚市二色中町8番1 住友大阪セ
メント株式会社新材料事業部内